

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ В РЕАКТОРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

И.М.Смирнова, И.Н.Кучкина
ГНЦ РФ "НИИ атомных реакторов"
433510, Димитровград-10,
fae@niiar.ru

Поступила в редакцию 18 сентября 2001 г.

Рассмотрены вопросы применения спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectroflame Modula S для количественного анализа сталей типа X18H10T, 15X2HMFА и других конструкционных материалов реакторного материаловедения. Показана правомерность использования для решения различных задач как традиционного способа количественного анализа, так и "быстрого количественного способа".

Смирнова Ирина Михайловна – научный сотрудник Государственного научного центра Российской Федерации Научного исследовательского института атомных реакторов.

Область научных интересов: химико-спектральный анализ, определение газов в металлах.

Автор 3 печатных работ.

Кучкина Ирина Николаевна – инженер 1-й категории Государственного научного центра Российской Федерации Научного исследовательского института атомных реакторов.

Область научных интересов: химико-спектральный анализ, определение газов в металлах.

Автор 2 печатных работ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния изменения химического состава на свойства материалов до и после реакторного облучения, сертификация сталей, сплавов и другие подобные работы, требующие высокой точности и экспрессности проведения анализа, являются важной научной и практической задачей в реакторном материаловедении. Целью работы было изучение возможности использования спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП) Spectroflame Modula S (фирма Spectro) для анализа сталей и сплавов, широко используемых в этой области науки и техники.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ТИПА X18H10T И 15X2HMFА

В качестве объектов анализа использовали образцы аустенитной нержавеющей стали типа X18H10T различных поставок для ВВЭР-1000 и образцы сварных швов корпуса ВВЭР-1000 из стали типа 15X2HMFА.

2.1. Экспериментальные условия

Для проведения анализа исследуемый металл и соответствующие стандартные образцы из комплектов ЛГ326-ЛГ366 и УГ33а-УГ38а аналогичного химического состава (табл. 1) предварительно переводили в раствор. Исходя из литературных

данных [1,2] и собственного опыта. были определены оптимальные условия разложения проб. Навеску металлической стружки каждого образца массой 100 мг растворяли в 20 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, добавляя в конце растворе-

ния по каплям концентрированную азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора, и кипятили до полного удаления оксидов азота. Охлажденный раствор переводили в мерную колбу, доводя объем до 100 мл дистиллированной водой [3].

Таблица 1

Аттестованные значения стандартных образцов, % масс.

Комплект СО	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	W	Ti	Al
ЛГ326-ЛГ366	0,27-1,04	0,45-1,95	14,87-20,50	7,0-11,87	0,006-0,3	0,028-0,304	0,104-0,342	0,07-0,29	0,133-0,87	0,052-0,15
УГ33а-УГ38а	0,19-0,86	0,22-1,82	0,59-2,09	0,20-3,93	0,08-0,95	0,14-0,61	0,055-0,62	—	—	—

Для измерений использовали спектрометр с индуктивно связанной плазмой SpectroFlame Modula S (фирма Spectro, ФРГ). Измерения проводили при следующих операционных параметрах:

Тип распылителя пневматический поперечно-поточковый

Мощность плазмы 1200 Вт

Высота наблюдения плазмы над горелкой 10 мм

Давление в камере распыления $3 \cdot 10^{-6}$ ат

Скорость охлаждающего потока аргона 12 л/мин

Скорость вспомогательного потока аргона 1,2 л/мин

Скорость распыляющего потока аргона 1,0 л/мин

Скорость подачи раствора 2 мл/мин

Выбранные аналитические линии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длины волн спектральных линий и интервалы концентраций определяемых элементов в сталях

Элемент	Сталь типа X18H10T		Сталь типа 15X2НМФА	
	Длины волн, нм	Интервал концентрации, % масс.	Длины волн, нм	Интервал концентрации, % масс.
Cr	266,602	14,5 - 20,5	267,716	0,6 - 2,1
Ni	352,454	7,0 - 12,0	175,190	0,2 - 4,0
Mn	293,930	0,4 - 2,0	257,610	0,2 - 1,8
Si	251,611	0,27 - 1,1	251,611	0,2 - 0,9
Cu	327,396	0,1 - 0,3	327,396	0,06 - 0,6
Mo	386,411	0,006 - 0,3	281,615	0,08 - 1,0
V	292,464	0,03 - 0,3	292,464	0,1 - 0,6
Ti	337,280	0,1 - 0,9	-	-
W	239,709	0,07 - 0,3	-	-
Al	394,401	0,05 - 0,15	-	-

Массовые доли определяемых элементов находили по градуировочным графикам, построенным с использованием не менее трех стандартных образцов. В пределах исследованных концентраций наблюдается линейность всех градуировочных графиков, а разброс точек является незначительным. В качестве примера приведены графики для исследуемых сталей с разным содержанием хрома и молибдена (рис. 1-4).

2.2. Результаты исследований

Разработанные и аттестованные методики определения легирующих элементов в сталях типа X18H10T и 15X2НМФА с помощью спектрометра с индуктивно связанной плазмой уменьшают погрешность анализа (табл.3) и существенно сокращают время его выполнения по сравнению с другими используемыми в институте методиками химического (колориметрический, объемный метод) и спектрального (стилюскопирование, спектрографический метод) анализов.

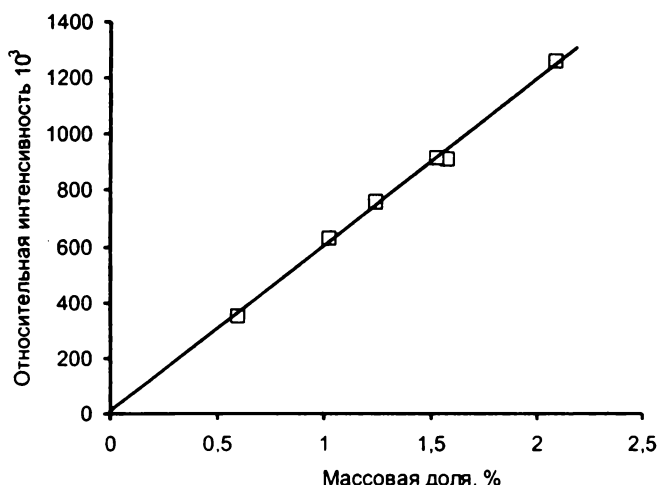


Рис.1. Градуировочный график для определения хрома в стали типа 15Х2НМФА

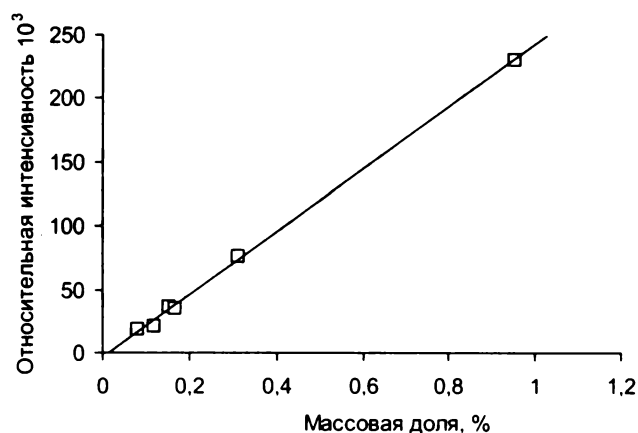


Рис.3. Градуировочный график для определения молибдена в стали типа 15Х2НМФА

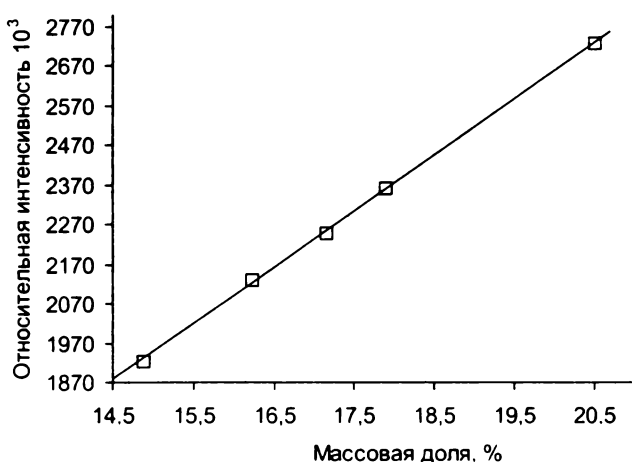


Рис.2. Градуировочный график для определения хрома в стали типа Х18Н10Т

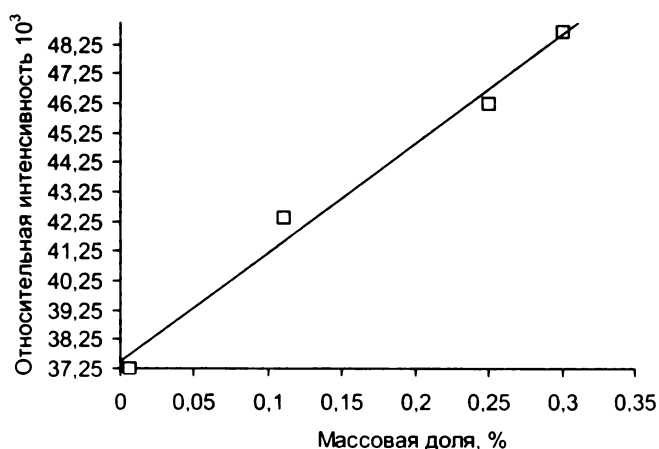


Рис.4. Градуировочный график для определения молибдена в стали типа Х18Н10Т

Для разработанной методики определения содержания элементов в сталях типа 15Х2НМФА доверительные границы относительной погрешности измерения массовой доли элементов Mn, Si, Ni, Cu, Mo и V в диапазоне (0.006-0.40) % масс. при доверительной вероятности $P = 0.95$ и числе парал-

лельных измерений $n=3$ составляет $\pm(2.5-3.5) \%$. Погрешность измерения массовых долей Mn, Si, Cr, Ni, W, Ti, Mo, V, Cu и Al по методике определения содержания легирующих элементов в сталях типа Х18Н10Т в диапазоне (0.006-20) % масс. составляет (2.5-3.5) % при тех же условиях оценки [1].

Таблица 3
Сравнительные результаты определения содержания легирующих элементов в стали Х18Н10Т разными методами

Элемент и его содержание в СО, % масс.	Методы анализа		
	Спектрографический, % масс.	Химический, % масс.	ICP-эмиссионный, % масс.
Cr (17,16)	$17,30 \pm 1,00$	$17,40 \pm 0,88$	$17,24 \pm 0,51$
Ni (9,58)	$9,20 \pm 0,70$	$9,70 \pm 0,46$	$9,60 \pm 0,27$
Mn (0,84)	$0,80 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,01$
Si (0,45)	$0,52 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$
Ti (0,54)	$0,45 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,02$
Cu (0,258)	$0,32 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,005$	$0,25 \pm 0,004$

Кроме вышеуказанных сталей, на ICP-спектрометре анализировали химический состав и

других сталей, используемых в реакторостроении, а также специальные стали марки ЭП и ЭИ.

Во всех случаях были получены достоверные результаты с хорошей сходимостью: погрешность анализа не превышала 3.5 %.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДРУГИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСР-СПЕКТРОМЕТРА

Высокая чувствительность и точность, а также экспрессность спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой делают его незаме-

нимым при определении химического состава различных материалов [4,5]. Нами были проанализированы более десяти видов конструкционных материалов (табл. 4), причем объем выполненных работ за последний год составил свыше 200 образцов: алюминиевые сплавы (САВ1, САВ2, САВ6, САВ9, АД1, Д16, АМг6), титановые сплавы (ВТ1-0, ОТ4), циркониевые сплавы (Э110, Э125, Э635), кадмий (Кд0, Кд1), кобальт (К1А), никель (НП1, НП2, НП3), бронзовые и латунные сплавы.

Таблица 4

Анализируемые конструкционные материалы

Элемент	Определяемый интервал концентраций, % масс.							
	Алюминиевые сплавы	Титановые сплавы	Циркониевые сплавы	Кадмий	Кобальт	Никель	Латуни	Бронзы
Марганец	0,01-1,0	0,5-2,0	-	-	-	0,002-0,15	-	0,01-4,0
Хром	0,05-0,25	0,2-2,0	0,001-0,02	-	-	-	-	-
Никель	0,03-1,4	-	0,007-0,02	-	0,005-0,5	Основа	0,1-0,3	0,01-3,0
Кремний	0,005-1,2	0,08-0,40	0,005-0,02	-	0,0001-0,001	0,01-0,13	-	0,1-3,5
Молибден	-	0,8-5,5	0,001-0,005	-	-	-	-	-
Титан	0,001-0,01	Основа	0,001-0,005	-	-	-	-	-
Ванадий	-	0,8-5,3	-	-	-	-	-	-
Медь	0,003-5,0	-	0,001-0,005	0,0004-0,02	0,001-0,08	0,015-0,1	50,0-100,0	70,0-95,0
Алюминий	Основа	0,4-7,0	0,005-0,008	-	0,0001-0,001	-	0,01-7,0	-
Железо	0,005-1,5	0,15-1,50	0,05-0,5	0,0003-0,05	0,003-0,6	0,03-0,1	-	0,001-1,5
Магний	0,02-6,8	-	-	-	0,0001-0,001	0,01-0,05	0,01-4,0	-
Цинк	0,003-7,0	-	-	0,001-0,2	0,001-0,003	-	-	0,1-5,0
Олово	-	2,0-3,0	-	-	0,0003-0,001	-	0,01-5,0	1,0-11,0
Свинец	-	-	0,001-0,005	0,008-0,1	0,0003-0,0005	-	0,01-3,0	0,001-11,0
Кадмий	0,0001	-	0,000003-0,000005	Основа	0,0003-0,001	0,001-0,002	-	-
Цирконий	0,1-0,2	0,3-3,0	Основа	-	-	-	-	-
Сурьма	-	-	-	-	0,0003-0,001	0,001-0,002	-	0,002-0,3
Висмут	-	-	-	-	-	0,001-0,002	-	-
Таллий	-	-	-	0,0002-0,08	-	-	-	-
Кобальт	-	-	-	-	Основа	-	-	-
Ниобий	-	-	0,9-2,7	-	-	-	-	-

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПОСОБА «БЫСТРОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА»

Программное обеспечение спектрометра позволяет реализовать режим «быстрого количественного анализа». В этом случае сканируют участки спектра для выбранных аналитических линий определяемых элементов пробы и одного стандартного образца. Спектр дистиллированной воды берут в качестве фонового (рис. 5, 6). Зная содержание элемента в стандартном образце, рассчитывают его содержание в пробе по соотношению максимумов пиков исследуемого и

стандартного образцов. Если содержания элемента в пробе и стандартном образце сильно отличаются, а это хорошо видно по разнице в высотах пиков (рис. 5), то погрешность такого анализа велика и результаты нужно считать приближенными, оценочными (полуколичественный анализ). При подборе стандартного образца с максимально близким содержанием определяемого элемента (высоты пиков аналитических линий элементов должны быть максимально близкими - рис. 6), точность анализа увеличивается, а его результаты приближаются к результа-

там, полученным традиционным методом с графическим градуированием (количественный анализ).

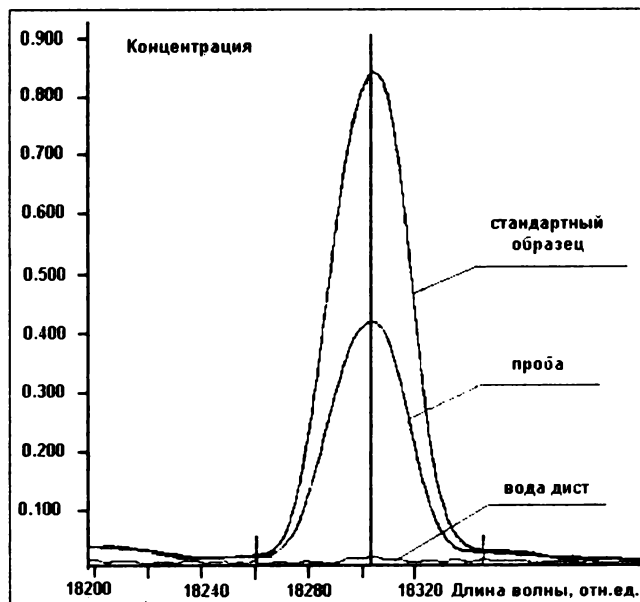


Рис.5. Участок спектра в окрестности аналитической линии кремния

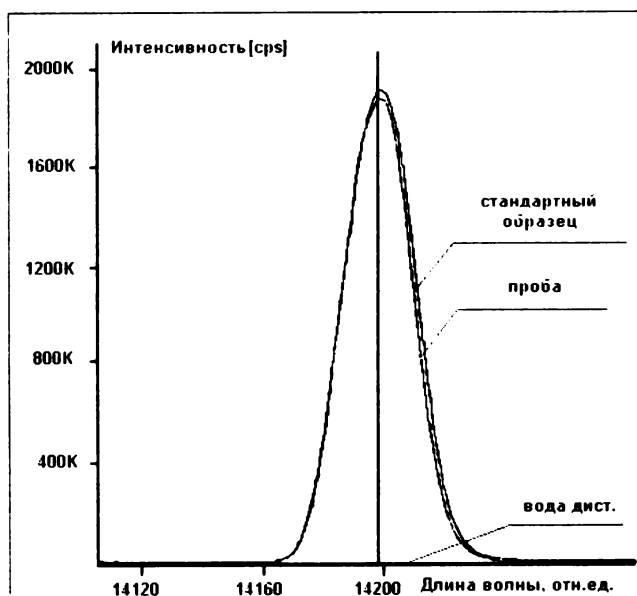


Рис.6. Участок спектра в окрестности аналитической линии хрома

На примере стали типа X18H10T и алюминиевого сплава мы провели сравнительный анализ двух способов. Результаты количественного определения легирующих элементов приведены в табл. 5, 6. Из приведенных данных видно, что при правильном выборе стандартного образца расхождения между результатами, полученными разными способами, укладываются в погреш-

ность анализа количественного метода.

При использовании способа «быстрого количественного анализа» экономятся растворы стандартных образцов и время на проведение градуирования. В случае анализа одной или нескольких проб целесообразно пользоваться способом «быстрого количественного анализа», а при валовом анализе – традиционным способом количественного анализа.

Таблица 5

Сравнительная таблица количественного анализа стали типа X18H10T разными способами

Элемент	Концентрация, % масс.	
	Традиционный способ анализа	Способ быстрого количественного анализа
Хром	18,06	17,60
Никель	10,10	10,04
Титан	0,545	0,532
Марганец	1,234	1,245
Ванадий	0,029	0,026
Медь	0,08	0,09
Кремний	0,4088	0,4088
Алюминий	0,058	0,056

Таблица 6

Сравнительная таблица количественного анализа алюминиевого сплава АМг6 разными способами

Элемент	Концентрация, % масс.	
	Традиционный способ анализа	Способ быстрого количественного анализа
Медь	0,04	0,041
Магний	6,04	6,23
Марганец	0,62	0,60
Цинк	0,01	0,01
Железо	0,023	0,024
Кремний	0,070	0,068

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментально показана возможность и перспективность дальнейшего использования для определения химического состава различных материалов реакторного материаловедения метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, обладающего высокой чувствительностью, точностью и экспрессностью, что обеспечивает его преимущества по сравнению с другими методами анализа.

2. Установлена правомерность применения как традиционного способа количественного анализа по градуировочным графикам, так и способа «быстрого количественного анализа», при условии подбора, в последнем случае, одного стандартного образца с минимальным различием содержания определяемого элемента в данном образце и в пробе.

3. Разработанные и аттестованные методики определения легирующих элементов в сталях типа X18H10T и 15X2HMFА с помощью спектрометра с индуктивно связанной плазмой уменьшают погрешность анализа в 3-5 раз и существенно сокращают время его выполнения по сравне-

нию с другими используемыми в институте методиками химического и спектрального анализов. Экспрессность метода и высокая точностью делают его незаменимым при определении химического состава большого количества образцов.

4. Результаты исследований, частью которых является количественный анализ корпусных сталей, материалов ВКУ и др., были использованы при обосновании продления срока службы некоторого оборудования и трубопроводов реакторов ВК-50, БОР-60, РБТ-6, СМ-2 с выдачей рекомендаций по их дальнейшей эксплуатации и нашли широкое применение в научно-исследовательской работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Химия, 1984. 428 с.
2. Методы анализа металлов и сплавов / З.С. Мухина, Е.И. Никитина, Л.М. Буданова и др. Москва: ГИОП, 1959. 523 с.
3. Исследование элементного состава поглощающих и конструкционных материалов спектрометрическим

методом с индуктивно связанной плазмой: Отчет о НИР / ГНЦ РФ НИИАР; № О 5115; Инв. № 23. Димитровград, 2001. 65 с.

4. Karl Slickers. Automatic atomic emission spectroscopy. Kleve (Germany), 1993. 537 с.

5. Кузяков Ю.Я., Семененко К.А., Зоров Н.Б. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во МГУ, 1990. 213 с.

* * * * *